

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-341008

(43)Date of publication of application : 11.12.2001

(51)Int.Cl.

B23B 27/14  
B23P 15/28  
C23C 16/34

(21)Application number : 2000-166575

(22)Date of filing : 02.06.2000

(71)Applicant : HITACHI TOOL ENGINEERING LTD

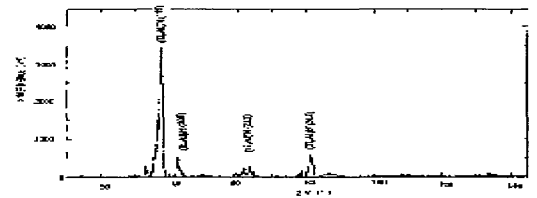
(72)Inventor : FUKUNAGA YUZO  
ISHII TOSHIO  
OKAYAMA SHIRO

(54) TITANIUM NITRIDE-ALUMINUM FILM COATED TOOL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To inexpensively provide a titanium nitride-aluminum film coated tool excellent in film adhesion as compared with a conventional coated tool, dense and high in film hardness and extremely excellent in performance by a comparatively easy method.

**SOLUTION:** The titanium nitride-aluminum film coated tool is constituted so as to impart tensile residual stress to a titanium nitride-aluminum film, to make a crystal structure as a cubic phase and to contain chlorine by 0.01 to 2 mass %.



(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開2001－341008

( P 2 0 0 1 － 3 4 1 0 0 8 A )

(43) 公開日 平成13年12月11日 (2001. 12. 11)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
B23B 27/14		B23B 27/14	A 3C046
B23P 15/28		B23P 15/28	A 4K030
C23C 16/34		C23C 16/34	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000－166575 ( P 2000－166575 )	(71) 出願人	000233066 日立ツール株式会社 東京都江東区東陽 4 丁目 1 番13号
(22) 出願日	平成12年 6 月 2 日 (2000. 6. 2)	(72) 発明者	福永 有三 千葉県成田市新泉13番地の 2 日立ツール 株式会社成田工場内
		(72) 発明者	石井 敏夫 千葉県成田市新泉13番地の 2 日立ツール 株式会社成田工場内
		(72) 発明者	岡山 史郎 千葉県成田市新泉13番地の 2 日立ツール 株式会社成田工場内

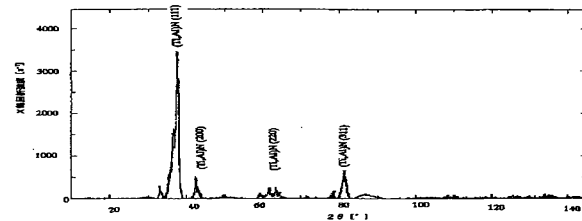
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化チタンアルミニウム膜被覆工具及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】従来に比して膜の密着性が優れ、緻密で膜硬度の高い、格段に性能の優れる窒化チタンアルミニウム膜被覆工具を比較的簡単な製法で安価に提供することを目的とする。

【構成】窒化チタンアルミニウム膜被覆工具において、窒化チタンアルミニウム膜に引張り残留応力を付与するとともに、結晶構造を立方晶とし、かつ含有塩素量を 0. 0 1 ～ 2 質量% として構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 工具基体に一層又は多層からなる被覆層を設け、該被覆層の少なくとも一層は少なくともチタンとアルミニウムと窒素を含む窒化チタンアルミニウム膜である窒化チタンアルミニウム膜被覆工具において、該窒化チタンアルミニウム膜の結晶構造が立方晶であり、引張り残留応力を有し、かつ含有塩素量が 0. 0 1 ～ 2 質量%であることを特徴とする窒化チタンアルミニウム膜被覆工具。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の窒化チタンアルミニウム膜被覆工具において、該窒化チタンアルミニウム膜中のアルミニウム含有量が 0. 3 ～ 6 0. 0 質量%であることを特徴とする窒化チタンアルミニウム膜被覆工具。

【請求項 3】 請求項 1、2 のいずれかに記載の窒化チタンアルミニウム膜被覆工具において、該窒化チタンアルミニウム膜の X 線回折強度は ( 1 1 1 ) 面または ( 3 1 1 ) 面において最大となることを特徴とする窒化チタンアルミニウム膜被覆工具。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の窒化チタンアルミニウム膜被覆工具を製造する方法において、該窒化チタンアルミニウム膜は、原料ガスとして少なくともチタンのハロゲン化ガス、アルミニウムのハロゲン化ガスおよび NH<sub>3</sub> ガスを用い、7 0 0 ～ 9 0 0 °C で熱 CVD 法により成膜することを特徴とする窒化チタンアルミニウム膜被覆工具の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、切削工具、耐摩工具等として用いる被覆工具に関し、より詳しくは、窒化チタンアルミニウム膜を被覆してなる工具に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】窒化チタンアルミニウム膜は一般に PVD 法により 4 0 0 ～ 5 0 0 °C で成膜されており、回転工具用被覆膜として多用されている。しかし、PVD 法により成膜された窒化チタンアルミニウム膜は、比較的良好的耐摩耗性を示すものの、成膜温度が比較的低温であることもあり、膜と基体あるいは膜間の密着性が劣る欠点がある。さらに、PVD 法による一般的な欠点として、CVD 法に比べ膜の付き回りが悪く、複雑形状に適さない、量産性に劣る、などの問題がある。

【 0 0 0 3 】一方、CVD 法で成膜する窒化チタンアルミニウム膜も特開平 0 5 - 3 3 7 7 0 5 号公報や特許第 2 9 9 9 3 4 6 号公報等で提案されているが、プラズマを用い比較的低温で成膜されるため、膜間の密着性が劣るとともに膜中に塩素が残留し膜硬度が低く、耐摩耗性が劣る欠点がある。また膜の付き回りの点でも、PVD 法よりは改善されるものの、プラズマの不均一に起因する膜厚、膜質の不均一は避けられず、複雑形状の工具、大型の工具、数量が多い工具などに不適である。さらに安定した品質のためにはプラズマの厳格な管理が不

可欠であることもあり、大型装置による量産は難しく、複雑かつ高価な設備費と相まって製造コストが非常に高く、よって商業ベースでの生産はまったく行われていないのが実状である。

## 【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】これらの実状を踏まえ、本発明が解決しようとする課題は、従来に比して膜の密着性が優れ、緻密で膜硬度の高い、格段に性能の優れる窒化チタンアルミニウム膜被覆工具を比較的簡単な製法で安価に提供することにある。

## 【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】本発明に係る窒化チタンアルミニウム膜被覆工具は、窒化チタンアルミニウム膜に引張り残留応力を付与するとともに、結晶構造を立方晶とし、かつ含有塩素量を 0. 0 1 ～ 2 質量%とする事を要旨とする。

【 0 0 0 6 】本発明に係る窒化チタンアルミニウム膜被覆工具は、窒化チタンアルミニウム膜が引張り残留応力を有することにより膜の密着性を高め、結晶構造を立方晶とし、六方晶が混在していない膜とすることで、結晶性が高く緻密で耐摩耗性の優れた窒化チタンアルミニウム膜が実現でき、塩素量が 0. 0 1 ～ 2 質量%であることにより、膜硬度が高くなり、工具の耐摩耗性が高く、更に優れた性能が実現される。塩素量が 2 質量%を越えると膜の硬度が低下し工具としての耐摩耗性が低下する欠点が現れる。

【 0 0 0 7 】また、本発明は、前記窒化チタンアルミニウム膜中にアルミニウム含有量が 0. 3 ～ 6 0 質量%であることが好ましく、1 0 ～ 5 0 質量%が更に好ましく、2 0 ～ 4 5 質量%であることが最も好ましい。窒化チタンアルミニウム膜中のアルミニウム含有量が 0. 3 ～ 6 0 質量%であることにより、膜の耐酸化性が向上し、更に良好な性能が実現されており、膜中のアルミニウム保有量が 1 0 ～ 5 0 質量%であることにより、膜の耐酸化性が更に向上し、更に良好な性能が実現され、膜中のアルミニウム含有量が 2 0 ～ 4 5 質量%であることにより最も優れた耐酸化性が得られ最も優れた性能が実現されていると判断される。

【 0 0 0 8 】また、本発明は、前記窒化チタンアルミニウム膜の X 線回折強度が最も強い面が、( 1 1 1 ) 面または ( 3 1 1 ) 面であることが好ましい。窒化チタンアルミニウム膜の X 線回折ピーク最強度面が、( 1 1 1 ) 面または ( 3 1 1 ) 面であることにより、結晶性が高い膜が実現され、更に良好な性能が実現されていると判断される。

【 0 0 0 9 】本発明は、前記窒化チタンアルミニウム膜が、原料ガスとして少なくともチタンのハロゲン化ガス、アルミニウムのハロゲン化ガスおよび NH<sub>3</sub> ガスを用い、7 0 0 ～ 9 0 0 °C で熱 CVD 法により成膜することにより製造される。NH<sub>3</sub> ガスを用いることにより熱

CVD法により成膜出来、ハロゲン化ガスを用いることにより、より安価に工業的に安定して成膜することが出来る。少なくとも、窒化チタンアルミニウム膜が、成膜温度が高い熱CVD法により成膜されていることにより、緻密で膜の密着性が優れた窒化チタンアルミニウム膜が得られ、耐摩耗性が優れた、更に良好な性能が実現されていると判断される。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳説する。本発明の被覆工具を製作するために熱CVD法を用いる場合は、通常のPVD法やプラズマCVD法より成膜温度を高くすることで、膜の密着性を改善し、膜中の塩素の残留が少なくなるように調整する。さらに成膜条件は、本発明者らによって見出された次の知見に基づき設定される。即ち、成膜温度を比較的高く設定することで窒化チタンアルミニウム膜のX線回折強度の(311)面が強くなり、更に温度を上げると(220)面が強くなる傾向にある。また、当然のことながら本発明品の窒化チタンアルミニウム膜は、アルミニウムのハロゲン化ガス／チタンのハロゲン化ガスの濃度比を上げると窒化チタンアルミニウム膜中のアルミニウム含有量が増える傾向にある。

【0011】本発明に係る窒化チタンアルミニウム膜被覆工具の用途は切削工具に限るものではなく、窒化チタンアルミニウム膜を含む単層あるいは多層の硬質皮膜を被覆した耐摩耗材や金型、溶湯部品等でもよい。本発明の被覆工具において、窒化チタンアルミニウム膜は(Ti、Al)N膜に限るものではない。例えば(Ti、Al)NにCr、Zr、Ta、Mg、Y、Si、Bを単独または複数組み合わせる各元素を0.3～10質量%添

加した膜でも良い。また、本発明の被覆工具において、下地膜はTiNに限るものではなく、例えば下地膜としてTiC膜やAlN膜、ZrN膜、ZrCN膜、TiCN膜を成膜した場合も下記実施例と略同様の作用効果を得ることができる。本発明の被覆工具において、窒化チタンアルミニウム膜は必ずしも最外膜である必要はなく、例えばさらにその上に酸化アルミニウム膜、チタン化合物(例えばTiN膜やTiCN膜およびTiN膜とTiCN膜の多層膜等)等を被覆してもよい。

#### 10 【0012】

【実施例】次に本発明の被覆工具を実施例によって具体的に説明するが、これら実施例により本発明が限定されるものではない。WC72質量%、TiC8質量%、(Ta、Nb)C11質量%、Co9質量%の組成よりなるスローアウェイチップの切削工具用超硬合金基板を熱CVD炉内にセットし、H<sub>2</sub> キャリヤーガスとTiCl<sub>4</sub> ガスとN<sub>2</sub> ガスとを原料ガスに用い、基板表面に0.3μm厚さのTiNを900℃でまず形成した。続いて、温度：700～900℃、原料ガスをTiCl<sub>4</sub> ガス：0.05～4.0vol%、AlCl<sub>3</sub> ガス：0.03～2.5vol%、NH<sub>3</sub> ガス：0.05～3.0vol%、の範囲で変化させ、残部はH<sub>2</sub> とN<sub>2</sub> のキャリヤーガスとして毎分6000mlだけCVD炉内に流し、成膜圧力：2.7～15.9KPaの範囲で変化させた条件で反応させることにより厚さ8μmの、様々な窒化チタンアルミニウム膜を成膜し、表1に示す試料番号1～32の本発明例を得た。

#### 【0013】

#### 【表1】

30

	試料 番号	結晶 構造	膜残留応 力の符号	C 1 含有量 (質量%)	A 1 含有量 (質量%)	X線回折 最大強度面	膜剥離	連続切 削寿命 (分)
本 発 明 例	1	立方晶	(+)	0.7	0.2**	(111)	なし	6
	2	立方晶	(+)	0.01	0.3	(111)	なし	8
	3	立方晶	(+)	0.3	3.2	(311)	なし	8
	4	立方晶	(+)	0.8	5.6	(311)	なし	9
	5	立方晶	(+)	0.3	10.3	(311)	なし	12
	6	立方晶	(+)	1.2	15.1	(311)	なし	14
	7	立方晶	(+)	1.6	20.2	(111)	なし	15
	8	立方晶	(+)	0.8	25.0	(311)	なし	16
	9	立方晶	(+)	0.4	30.7	(111)	なし	17
	10	立方晶	(+)	0.8	34.2	(311)	なし	19
	11	立方晶	(+)	0.9	34.6	(111)	なし	18
	12	立方晶	(+)	0.7	34.3	(220)***	なし	16
	13	立方晶	(+)	0.9	34.9	(311)	なし	20
	14	立方晶	(+)	0.8	34.2	(200)***	なし	15
	15	立方晶	(+)	0.7	34.6	(111)	なし	16
	16	立方晶	(+)	0.4	34.5	(311)	なし	17
	17	立方晶	(+)	1.3	34.8	(220)***	なし	10
	18	立方晶	(+)	1.4	34.3	(111)	なし	13
	19	立方晶	(+)	1.5	34.1	(311)	なし	14
	20	立方晶	(+)	1.8	34.6	(111)	なし	8
	21	立方晶	(+)	1.9	34.9	(311)	なし	8
	22	立方晶	(+)	0.9	38.3	(111)	なし	18
	23	立方晶	(+)	0.8	40.2	(311)	なし	17
	24	立方晶	(+)	0.6	45.3	(311)	なし	15
	25	立方晶	(+)	0.9	47.8	(111)	なし	15
	26	立方晶	(+)	1.6	49.2	(111)	なし	12
	27	立方晶	(+)	1.4	55.9	(111)	なし	11
	28	立方晶	(+)	1.3	59.5	(311)	なし	10
	29	立方晶	(+)	1.1	65.4**	(311)	なし	7
	30	立方晶	(+)	1.7	70.1**	(111)	なし	6
	31	立方晶	(+)	0.7	80.8**	(111)	なし	6
	32	立方晶	(+)	0.3	90.5**	(111)	なし	6
比 較 例	33	立方晶	(-)*	0.0*	60.5	(200)	あり	<0.5
	34	-*	(+)	0.2	-	-	なし	4
	35	立方晶	(+)	2.5*	59.8	(200)	なし	5

\*は本発明の範囲外となる項目

\*\*は請求項 2 に係る発明の範囲外となる項目

\*\*\*は請求項 3 に係る発明の範囲外となる項目

【0014】図 1 は試料番号 11 の工具側面平坦部の皮膜部分を測定面として、理学電気株式会社製の X 線回折装置、RU-200BH を用いて  $2\theta - \theta$  走査法により  $2\theta = 10 \sim 145^\circ$  の範囲で測定した、本発明品の代表的 X 線回折パターンである。X 線源には  $\text{CuK}\alpha_1$  線 ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ) を用い、バックグラウンドは装置に内蔵されたソフトにより除去した。図 1 の X 線回折パターンから求めた本発明品の窒化チタンアルミニウム膜の各ピークの  $2\theta$  値と X 線回折強度および各 2

40

$\theta$  値から求めた格子定数とを表 2 にまとめて示す。図 1 と表 2 より、本発明品の窒化チタンアルミニウム膜は X 線回折パターンが立方晶構造の X 線回折パターンと良く一致していることがわかる。また、表 2 より、窒化チタンアルミの格子定数は  $0.39 \sim 0.42 \text{ nm}$  であり、X 線回折強度は (111) 面が最も強く、次に (311) 面の強度が強いことがわかる。

【0015】

【表 2】

2 $\theta$ 値 ( $^{\circ}$ )	面指数 (h k l)	X線回折強度 ( $s^{-1}$ )	格子定数 (nm)
37.6	(111)	3446	0.41358
43.3	(200)	170	0.41738
63.8	(220)	133	0.41193
81.4	(311)	645	0.39249
平均値			0.40885
標準偏差 $\sigma_{n-1}$			0.00965

【0016】膜の残留応力は理学電気(株)製のX線回折装置(RU-200BH)と応力測定用ソフト(Mannual No. MJ13026A01)を用いて平均法( $\theta-2\theta$ 連動スキャン)により測定した。作製した膜の組成は堀場製作所製のエネルギー分散形X線分析装置(EDX)EMAX-7000を用い測定した。測定は膜表面の組成を分析しており、EDXの測定深さが約 $2\mu m$ であるのに対して窒化チタンアルミニウム膜の膜厚が $8\mu m$ と厚いため、窒化チタンアルミニウム膜のみの組成が分析されていると考えられる。分析した本発明品の窒化チタンアルミニウム膜のAl含有量およびC1含有量並びに残留応力の符号の測定結果を表1に併記する。残留応力の符号は、引張りを(+)、圧縮を

(-)で表す。表1から、本発明例の窒化チタンアルミニウム膜は、引張り残留応力を有することがわかる。

【0017】窒化チタンアルミニウム膜における引張り残留応力の有無による性能への影響を明らかにするために、本発明例と同様の切削工具用超硬合金基板上にPVD法の一つであるアークイオンプレATING法にてTiN、続いて $8\mu m$ 厚さの窒化チタンアルミニウム膜を成膜して、比較例33とした。作製した比較例33は、膜残留応力の符号が(-)で圧縮残留応力を有し格子定数が $0.41566nm$ の立方晶構造を有していた。

【0018】窒化チタンアルミニウム膜の結晶構造が立方晶でないことによる性能への影響を明らかにするために、本発明例と同様の切削工具用超硬合金基板上に本発明例と同一の条件でTiN膜を形成した。続いて、成膜温度 $930\sim 980^{\circ}C$ と本発明例に比べてより高温でTiCl<sub>4</sub>ガスを $0.3vol\%$ 、AlCl<sub>3</sub>ガスを $3vol\%$ 、NH<sub>3</sub>ガスを $3vol\%$ 、N<sub>2</sub>ガスを $20vol\%$ 、残H<sub>2</sub>キャリアガスで構成された原料ガスを毎分 $5500ml$ だけCVD炉内に流し、成膜圧力 $17.3KPa$ で、 $8\mu m$ 厚さの窒化チタンアルミニウム膜を成膜することにより、比較例34を作製した。作製した比較例34の窒化チタンアルミニウム膜は残留応力の符号が(+)で引張り残留応力を有している。図2に比較例34のX線回折パターンを示す。図2によるとTiN、AlNのピークがそれぞれ単独に現れており、立方晶の(Ti、Al)Nのピークは観察されず、TiN、AlN混合膜であることがわかる。TiNとAlNの2相に分かれる理由は明確ではないが、本比較例33は本

発明例に比べて、より高温で成膜したため、六方晶構造のAlNが成膜されやすくなり、TiNとAlNと2相に分離して成膜され易くなったものと考えられる。

【0019】窒化チタンアルミニウム膜の塩素量が2%を越える場合の性能への影響を明らかにするために、本発明例と同様の切削工具用超硬合金基板上にプラズマCVD法にてTiN膜を形成した。続いて、成膜温度 $600^{\circ}C$ でTiCl<sub>4</sub>ガスを $0.3vol\%$ 、AlCl<sub>3</sub>ガスを $3vol\%$ 、NH<sub>3</sub>ガスを $3vol\%$ 、N<sub>2</sub>ガスを $20vol\%$ 、残H<sub>2</sub>キャリアガスで構成された原料ガスを毎分 $2000ml$ だけプラズマCVD炉内に流し、成膜圧力 $66Pa$ で、 $8\mu m$ 厚さの窒化チタンアルミニウム膜を成膜することにより比較例35を作製した。比較例35に成膜した窒化チタンアルミニウムは(Ti、Al)N単相であり、立方晶構造をしており、EDXにより分析した結果、塩素量が $2.5質量\%$ であった。

【0020】以上で作製した本発明例及び比較例を用いて以下の条件で連続切削を行い、膜の密着性と寿命を評価した。

30 被削材 S53C(HS35)  
 切削速度  $220m/min$   
 送り  $0.3mm/rev$   
 切り込み  $2.0mm$   
 切削方式 乾式切削

膜の密着性は、切削開始30秒後に膜剥離の有無を観察することにより評価し、表1に膜剥離として記載した。また、刃先の平均逃げ面摩耗量とクレター摩耗量とを工具顕微鏡を用いて切削時間が1分経過するごとに測定し、平均逃げ面摩耗幅が $0.3mm$ に達した時間を連続切削寿命と判断し、これを表1に併記した。

【0021】表1より、いずれの本発明例においても、30秒切削後に膜剥離は生じておらず、比較例と比較して膜密着性が優れていることがわかった。また、連続切削テストにおいて、本発明品はいずれも連続切削寿命が最低でも6分以上と長く、優れていることがわかる。試料番号2~28の本発明例の切削試験結果から、窒化チタンアルミニウム膜中のアルミニウム含有量が $0.3\sim 60質量\%$ の時、連続切削寿命が8分以上と長く優れた工具特性が得られ、 $10\sim 50質量\%$ の時は連続切削寿命が12分以上と更に長くなり更に優れた工具特性が得

られ、20～45質量%の時で18分以上と最も長くなく  
 っており最も優れた具特性が得られることがわかる。本  
 発明例の試料番号1～32を比較することにより、窒化  
 チタンアルミニウム膜中の塩素量が0.01～1質量%  
 の時は、連続切削寿命が更に長くなり、更に性能が優れ  
 ていることがわかる。試料番号12、14、17と他の  
 本発明例を比較することにより、窒化チタンアルミニウ  
 ム膜のX線回折強度は(111)面及び(311)面が  
 最大強度の時、(200)面及び(220)面の時より、  
 連続切削寿命が長くなっていることがわかる。試料  
 番号1、29、30、31、32と他の本発明例の比較  
 により本発明品はアルミニウムの含有量が0.3～60  
 質量%の時に良好な連続切削寿命が得られることがわか  
 る。

【0022】比較例33では切削時間が30秒以内で膜  
 が剥離し、膜の性能が本発明品より劣ることがわかつ  
 た。比較例34及び35は5分以内で連続切削寿命に達  
 し、膜の性能が本発明品より劣ることがわかった。

10

### 【0023】

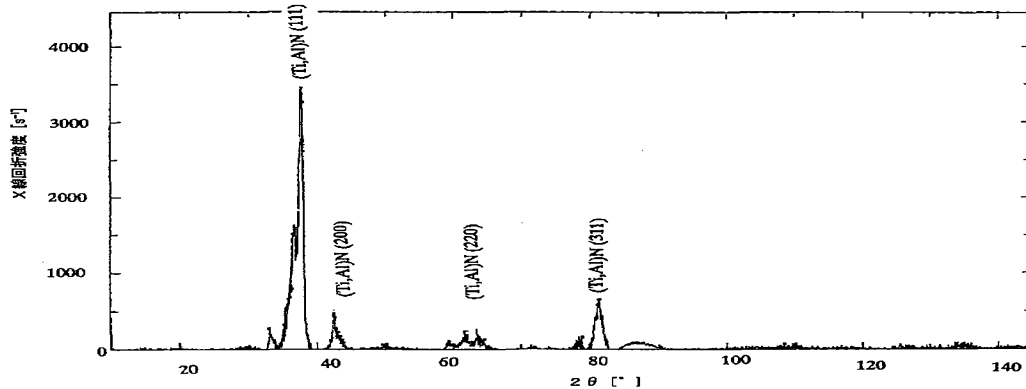
【発明の効果】上述のように、本発明によれば、窒化チ  
 タンアルミニウム膜が引張残留応力と立方晶構造とを有  
 することにより、結晶性が高く、窒化チタンアルミニウ  
 ム膜自体の密着性が良く、性能に優れた有用な窒化チタ  
 ンアルミニウム膜被覆工具を実現することができる。し  
 かも本発明に係る窒化チタンアルミニウム膜被覆工具  
 は、プラズマを用いず、構造の簡単な熱CVD法により  
 製造可能であるため、大型の装置を用いても少ない管理  
 項目で安定した品質の製品が安価に製造でき、しかも膜  
 の付き回り性にも問題がないため、適用できる工具形状  
 の幅も著しく広い、などの数々の優れた効果を発揮する  
 ものである。

### 【図面の簡単な説明】

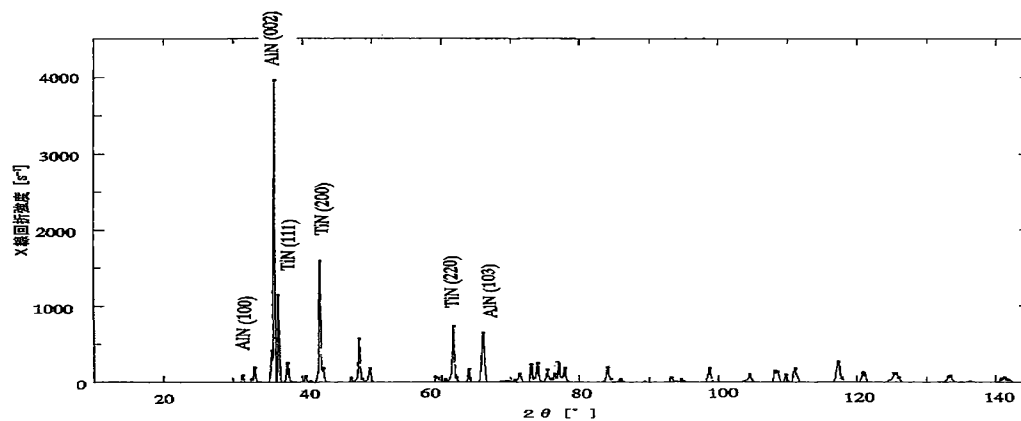
【図1】図1は、本発明に係る窒化チタンアルミニウム  
 被覆工具のX線回折パターン図の一例を示す。

【図2】図2は、比較例34の窒化チタンアルミニウム  
 被覆工具のX線回折パターン図を示す。

【図1】



【図 2】



フロントページの続き

F ダーム (参考) 3C046 FF03 FF10 FF13 FF16 FF23  
FF24  
4K030 AA02 AA13 AA17 BA02 BA18  
BA38 BB01 BB12 CA03 FA10  
LA21 LA22